

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-106859

(43)Date of publication of application : 20.04.1999

(51)Int.Cl. C22C 30/00  
C22C 1/00  
C22C 14/00  
C22C 27/02  
C22C 27/06  
// C22C 19/00

(21)Application number : 09-283157

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 01.10.1997

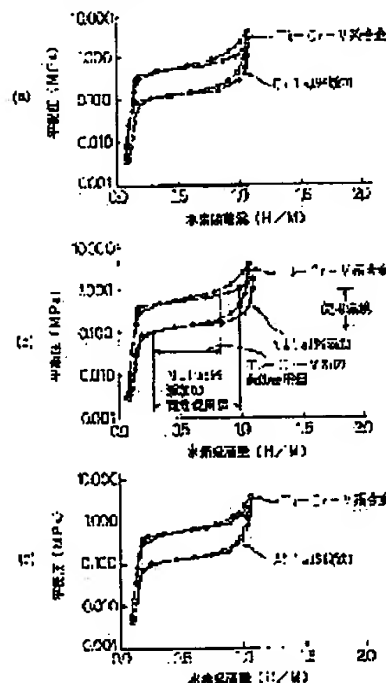
(72)Inventor : KURIMOTO YASUhide  
IBA Hidenori

## (54) HYDROGEN STORAGE ALLOY EXCELLENT IN PLATEAU FLATNESS

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a hydrogen storage alloy improved in plateau flatness, widen in using environments and furthermore excellent in occluding and releasing characteristics, as to a hydrogen storage alloy excellent in plateau flatness, particularly the one in which a fourth element is added to a Ti-Cr-V series, by forming its metallic structure of the one of the BCC single phase or converting it into the one of BCC single phase by heat treatment.

**SOLUTION:** In an alloy expressed by the general formula of  $TiaCr_bV_cAd_d$  with the ratios of numbers of atoms as (a), (b), (c) and (d), where  $a+b+c+d=100$ , (A) denotes one or two kinds among the group IIIB, Mn, Co, Ni, Zr, Nb, Hf, Ta and Al, and, also, compositional regions of 14a60, 14b60, 9c60 and  $0 < d < 8$  or 9c25 are regulated and having a structure of BCC (body-centered cubic) + C14 (Laves phase), it is heated at 1000 to 1400°C and is rapidly cooled to convert its structure into the one of the BCC single phase.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 30.07.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-106859

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月20日

(51) IntCl. <sup>8</sup>	識別記号	F I
C 2 2 C 30/00		C 2 2 C 30/00
1/00		1/00
14/00		14/00
27/02	1 0 1	27/02
27/06		27/06
		1 0 1 Z

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-283157

(22) 出願日 平成9年(1997)10月1日

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 栗本 泰英

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72) 発明者 射場 英紀

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

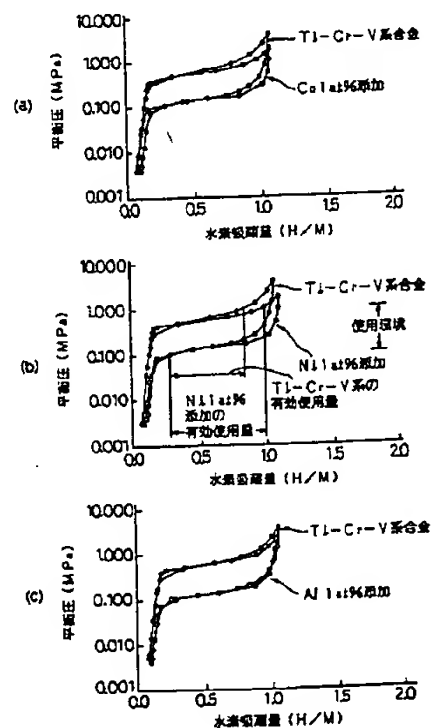
(74) 代理人 弁理士 石田 敬 (外3名)

(54) 【発明の名称】 プラトー平坦性に優れた水素吸蔵合金

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、プラトー平坦性に優れた水素吸蔵合金に関し、特にTi-Cr-V系に第4元素を添加したもので、その金属組織をBCC单相、もしくは熱処理によりBCC单相化することにより、プラトー平坦性を改善し使用環境を広くして、かつ吸蔵・放出特性に優れた水素吸蔵合金を提供する。

【解決手段】 原子数比a, b, c, およびdとして、一般式 $Ti_a Cr_b V_c A_d$ で表され、但し、 $a+b+c+d=100$ 、AはIIIB族、Mn, Co, Ni, Zr, Nb, Hf, Ta, Alの一種または二種以上であり、かつ $14 \leq a \leq 60$ 、 $14 \leq b \leq 60$ 、 $9 \leq c \leq 60$ および $0 < d < 8$ であり、また $9 \leq c \leq 25$ の組成領域で、BCC (体心立方) + C14 (ラーベス相) である合金において、 $1000 \sim 1400^\circ\text{C}$ で加熱し急冷して、BCC相に单相化することを特徴とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 原子数比  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , および  $d$  として、一般式  $Ti_a Cr_b V_c A_d$  で表され、但し、 $a+b+c+d=100$ 、 $A$  は IIb 族、 $Mn$ ,  $Co$ ,  $Ni$ ,  $Zr$ ,  $Nb$ ,  $Hf$ ,  $Ta$ ,  $Al$  の一種または二種以上であり、かつ  $14 \leq a \leq 60$ ,  $14 \leq b \leq 60$ ,  $9 \leq c \leq 60$  および  $0 < d < 8$  であることを特徴とする水素吸蔵合金。

【請求項2】 原子数比  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , および  $d$  として、一般式  $Ti_a Cr_b V_c A_d$  で表され、但し、 $a+b+c+d=100$ 、 $A$  は IIb 族、 $Mn$ ,  $Co$ ,  $Ni$ ,  $Zr$ ,  $Nb$ ,  $Hf$ ,  $Ta$ ,  $Al$  の一種または二種以上であり、かつ  $14 \leq a \leq 60$ ,  $14 \leq b \leq 60$ ,  $9 \leq c \leq 25$  および  $0 < d < 8$  の組成領域で、結晶構造が BCC (体心立方) + C14 (ラーベス相) である合金において、 $1000 \sim 1400^\circ C$  で加熱し急冷して、BCC 相に単相化する熱処理を施すことを特徴とする水素吸蔵合金。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、プラトー平坦性に優れた水素吸蔵合金に関し、特に  $Ti-Cr-V$  系に第4元素を添加したもので、その金属組織を BCC 単相、もしくは熱処理により BCC 単相化することにより、プラトー平坦性を改善し使用環境の制約を無くし、かつ吸蔵・放出特性に優れた水素吸蔵合金に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 地球環境問題の観点から、化石燃料に替わる新しいエネルギーとして、太陽熱、原子力、水力、風力、地熱、廃熱の再利用などが、提案されている。しかし、いずれの場合も、そのエネルギーをどのように貯蔵し、輸送するかが共通の問題となっている。太陽熱や水力を使って水を電気分解し、これによって得られた水素をエネルギー媒体として用いるシステムは、原料が水であり、エネルギーを消費してできる生成物がまた水であるという点で、究極のクリーンエネルギーといえる。

【0003】 この水素の貯蔵・輸送手段として、水素吸蔵合金は、合金自身の体積の約1000倍以上の水素ガスを吸蔵し貯蔵することが可能であり、その体積密度は、液体あるいは固体水素とほぼ同等かあるいはそれ以上である。この水素吸蔵材料として、 $V$ ,  $Nb$ ,  $Ta$  や  $Ti-V$  合金などの体心立方構造 (以下 BCC 構造と呼称する) の金属は、すでに実用化されている  $LaNi_5$  などの  $AB_5$  型合金や  $TiMn_2$  などの  $AB_2$  型合金に比べ、大量の水素を吸蔵することは古くから知られていた。これは、BCC 構造では、その結晶格子中の水素吸蔵サイトが多く、計算による水素吸蔵量が  $H/M=2.0$  (原子量50程度の  $Ti$  や  $V$  など合金では約4.0wt%) と極めて大きいためである。

【0004】 純バナジウム合金においては、結晶構造か

ら計算された値とほぼ同じ約4.0wt%を吸蔵し、その約半分を常温常圧で放出する。同じ周期表の5A族の元素の  $Nb$  や  $Ta$  においても同様に大きな水素吸蔵量と良好な水素放出特性を示すことが知られている。 $V$ ,  $Nb$ ,  $Ta$  などの純金属では、非常にコストが高いため、水素タンクや  $Ni-MH$  電池などある程度の合金量を必要とする工業的な応用においては現実的でない。そこで、 $Ti-V$  などの BCC 構造を有する成分範囲の合金において、その特性が調べられてきた。しかし、これらの BCC 合金では、 $V$ ,  $Nb$ ,  $Ta$  においても問題とされている反応速度が遅く、活性化が困難という点に加えて、実用的な温度・圧力では吸蔵するのみで放出量は少ない等の新しい問題点も生じている。この結果として BCC 相を主たる構成相とする合金は、いまだ実用には至っていない。

【0005】 一方、従来の  $Ti-Cr-V$  系合金では、高容量の水素吸蔵特性を有するが、プラトー領域が平坦ではなく、ヒステリシスが大きいと、使用環境によっては材料特性が活かしきれていない。この分野の公知技術として、特開昭61-25013号公報に、 $Ti$ ,  $Cr$ ,  $V$  に  $Co$ ,  $Cu$ ,  $Nb$ , 希土類元素、 $Zr$  の一種または二種を添加したヒステリシスが小さい合金が開示されている。しかし、プラトー領域が平坦でない場合は、水素吸蔵合金の特性が十分に活かしきれず、水素の有効使用量が小さいという問題がある。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、 $Ti$ ,  $Cr$ ,  $V$  の添加比率は変えずに、 $Ti-Cr-V$  系合金に第4元素を添加することを検討し、プラトーを平坦化できる水素吸蔵合金を提供することにある。本発明の他の目的は、前記4元素合金の組織を BCC 単相化できる組成を検討し、C14とBCCの2相混合領域のものに対しては、熱処理によって BCC 単相化として、前記プラトーが平坦である水素吸蔵合金を提供することにある。

【0007】 本発明の別の目的は、前記4元素合金における水素吸蔵・放出特性、プラトー平坦性およびヒステリシスの改善についての具体的なデータから、使用環境の限定をしないで、材料特性を最大限に発揮できる水素吸蔵合金を提供することにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 上記の目的は、原子数比  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , および  $d$  として、一般式  $Ti_a Cr_b V_c A_d$  で表され、但し、 $a+b+c+d=100$ 、 $A$  は IIb 族、 $Mn$ ,  $Co$ ,  $Ni$ ,  $Zr$ ,  $Nb$ ,  $Hf$ ,  $Ta$ ,  $Al$  の一種または二種以上であり、かつ  $14 \leq a \leq 60$ ,  $14 \leq b \leq 60$ ,  $9 \leq c \leq 60$  および  $0 < d < 8$  であることを特徴とする水素吸蔵合金によって達成される。

【0009】 また、上記の目的は、原子数比  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , および  $d$  として、一般式  $Ti_a Cr_b V_c A_d$  で表

され、但し、 $a+b+c+d=100$ 、AはIIb族、Mn、Co、Ni、Zr、Nb、Hf、Ta、Alの一種または二種以上であり、かつ $14 \leq a \leq 60$ 、 $14 \leq b \leq 60$ 、 $9 \leq c \leq 25$ および $0 < d < 8$ の組成領域で、結晶構造がBCC（体心立方）+C14（ラーベス相）である合金において、 $1000 \sim 1400^\circ\text{C}$ で加熱し急冷して、BCC相に単相化する熱処理を施すことを特徴とする水素吸蔵合金によっても達成される。

#### 【0010】

【発明の実施の形態】発明者等は、これまでの多数の実験から、BCC金属であるTi-Cr-V系が構造的に持つ大きな水素吸蔵量という特性を保持しながら、すなわち、BCC構造とすることによって優れた水素吸蔵合金としての特性を持ち、かつプラトー平坦性を改善するためには、第4元素を所定の量添加することが有効であるとの知見を得、これに基づいて本発明を達成したものである。

【0011】本発明の組成では、後述のようにBCC相またはBCC相+C14相になる。BCC相+C14相の場合は熱処理によりBCC化させているので、すなわち $1000 \sim 1400^\circ\text{C}$ で加熱し（2時間以上が望ましい）急冷して、BCC相に単相化する熱処理を施すことによってBCC相化している。その結果、水素吸蔵量が大きいとともに、第4元素の添加によりプラトー平坦性が向上し、特にこのプラトー平坦性向上により合金としての有効使用量が高い合金が得られる。元々BCC単相の成分範囲でも、熱処理することは均質化に効果があるのでプラトー平坦性向上のみの熱処理ではなく、これらの向上効果は同時に発現されるものである。

【0012】従来のBCC型、Ti-Cr-V合金ではプラトーに傾きが存在するため、合金の使用環境（温度、圧力）が限定される場合には、材料の持つ特性には到達することなく低い特性値とならざるを得ない。このことから、合金が持つ吸蔵可能な水素量まで吸蔵させることができないことおよび一度吸蔵した水素を完全に放出させることができなくなる。

【0013】次に、本発明の技術的特徴と限定理由について説明する。第1発明は、第4元素としてAを、IIb族およびMn、Co、Ni、Zr、Nb、Hf、Ta、Alの一種または二種以上としたのは、例えば図1のようにプラトー平坦性にはこれらの成分が大きく影響するためである。IIb族の中では、Y、ランタノイド元素が好ましく、特にY、Laが好ましいが、Ce等でもよい。図1(a)はTi-Cr-V系にCoを、図1

(b)はTi-Cr-V系にNiを、図1(c)はTi-Cr-V系にAlを各1at%を添加した場合のPCT（水素吸放出特性）曲線を示している。本発明のプラトー平坦性とは図2に示すように、ベース合金の吸蔵ラインのプラトー傾き（L2）は $13.5^\circ$ であるのに対して、Co添加合金ではそれが（L1） $7.5^\circ$ に減少して

いる。この場合の比の値（L1/L2） $7.5/13.5=0.556$ をプラトー平坦性の相対値として表わす。一方、ヒステリシスファクター（Hf）は、 $Hf = (\text{吸蔵中間値での吸蔵圧力 } P_a) / (\text{放出中間値での放出圧力 } P_d)$  で表すことで評価する。

【0014】例えば、図1(b)のようにプラトー平坦性が改善されるため、水素の有効使用量が増加する。また、ヒステリシスを小さくでき、使用環境による制約が少なく十分にその能力が発揮されることから、実際に使用する場合の水素吸蔵・放出の繰り返し量が増大する。

図3は後述の実施例で示される第4元素の添加効果（1at%）について纏めたものである。この図では、従来のTi-Cr-V系合金を標準として、横軸をプラトー平坦性および縦軸をヒステリシスファクターとしてプロットしたものである。この図から、第4元素としてのNi、Co、Mnでは、特に効果が大きいことがわかる。

【0015】添加量としては、原子数比a、b、c、およびdとして、一般式 $TiaCr bVcAd$ で表され、但し $a+b+c+d=100$ で、 $14 \leq a \leq 60$ 、 $14 \leq b \leq 60$ 、 $9 \leq c \leq 60$ および $0 < d < 8$ に規定したのは、もしcが $c \geq 60$ であればTi/Cr比の調整のみではプラトー圧制御が困難となり、また、aが60超の場合には、プラトー圧が著しく低下することになり、bが60超の場合には、プラトー圧が著しく高くなる。さらにa、bがそれぞれ14未満の場合には、熱処理によるBCC化が困難となる。一方、dについては、もしもdが $d > 8$ の時は、元の3元素合金よりも、プラトー平坦性が劣化することになる。また、dが8より減少する時には、平坦性の改善効果もそれに比例して小さくなる。

【0016】図4はTi-Cr-V系の3元状態図であって、本発明の基本的特徴を示すBCCおよびBCC+C14相の境界組成を示すもので、Ti-Cr系側にC14が存在し、この周囲に2相領域が存在する。原子数比で $9 \leq c \leq 25$ の組成範囲では、BCC+C14の2相共存となり、その後の熱処理によってBCC単相化することが必要となる。また、 $c < 9$ の範囲では、熱処理してもBCCの単相化が困難となるため除外している。

【0017】次に、本発明水素吸蔵合金の水素吸放出特性について説明する。まず、前記のごとく本発明の基本合金系は、Ti-Cr-V系であって、これに第4元素を添加したものである。そのため、合金の特性としては、この基本系を継承しておりこれとの対比で説明できる。前記第4元素の添加によってBCC相粒界に析出する析出物が減少し、BCC化を助長することにより、水素放出特性の改善につながっていると推測される。

【0018】本発明の熱処理の作用については、さらに次のように考える。前述のように二相の界面で生じている格子歪が、水素化により生ずる水素化歪の分布状態を変化させる。特に、本発明のようなBCC構造の合金に

おいては、水素化によって生ずる歪が水素吸蔵および放出の圧力差（ヒステリシス）に大きな影響を及ぼす。本発明のように微細構造をもつ合金においては、このような初期の歪を熱処理により制御することによって、ヒステリシスの小さい最適な歪分布を作り出すことが可能となる。

【0019】本発明においては、熱処理温度が1000℃未満ではその効果が得難くなり、一方、1400℃超の場合は熱処理効果が飽和する傾向にあるため、1000～1400℃に限定する。また、熱処理時間として、1分未満では処理効果が不十分であり、100時間超では処理効果が飽和する傾向にありこれ以下で十分である。また好ましくは冷却処理としては焼入れ処理でよい。また、時効処理と組み合わせてもよく、この時効処理が採られない場合には、溶体化処理は均質化処理と同義である。以下に本発明について実施例に基づいて詳述する。

【0020】

【実施例】

実施例1

本発明の実施例として、下記条件で、ベース合金のTi/Cr/V比を変え、第4元素Xを1at%添加して、FCEV（燃料電池電気自動車）の使用環境（水素充填0℃10気圧、水素放出40℃1気圧）における特性として水素吸放出特性、特にプラトー平坦性、ヒステリシスファクターの測定を行い、さらに構造解析、組織を調査した。

【0021】

ベース合金組成：Ti<sub>26.5</sub>Cr<sub>33.5</sub>V<sub>40.0</sub>

供試合金組成：Ti<sub>26.24</sub>Cr<sub>33.17</sub>V

39.60 Al<sub>1.00</sub>、A=Y, La, Zr, Hf, Nb, Ta, Mn, Co, Ni, Al

なお、本実施例の試料は、全て水冷銅ハースを用いたアルゴン中アーク溶解で約20gのインゴットで行った。本実施例のデータはすべて鋳造したままのインゴットを空气中で粉碎し、石英管にAr封入（200～300 Torr）して熱処理（1200℃×2hr後水中急冷）を施した。活性化処理として、500℃、10<sup>-4</sup> torr真空引き+50 atm 水素加圧を4サイクル繰返し行った後、合金の水素吸蔵量と吸放出特性は、容積法による圧力組成等温線測定法（JIS H7201）に規定されている真空原点法で行ったものである。また透過電子顕微鏡観察はバルクの試料からイオンミリングで薄膜を作製した。

【0022】また、合金の構造解析は、透過電子顕微鏡と付属のEDX（エネルギー分散型X線回折）を用いて行った。さらに透過電子顕微鏡で得られた情報をもとに結晶構造モデルを作成し、粉末X線回折データのリートベルト解析を行った。リートベルト解析は通常のX線回折法とは異なり、回折強度を用いて結晶構造パラメータを精密化できるとともに、各相の重量分率を計算により

求めることが可能である。

【0023】リートベルト解析には、無機材質研究所泉博士の開発した解析ソフトRIETAN94を用いた。リートベルト解析では、平均としての相分率や結晶構造パラメータが精度よく得られるが、その解析のためには相当に確からしい結晶構造モデルが必要である。図5～図14に本実施例の測定結果として、PCT特性を横軸に水素吸蔵量、縦軸に平行圧力でそれぞれを示す。ここで図5は前記ベース合金とこれにCo1at%添加した合金についての特性を示す。同様に、図6～図14は図5と同様に、以下Ni, Al, Y, La, Zr, Hf, Ta, MnおよびNbの1at%を添加したもののPCT曲線のそれぞれを示す。これらの図から第4元素1at%の添加によって、ベース合金に比較して水素吸放出特性としての水素吸蔵量、プラトー平坦性およびヒステリシスファクターの向上が認められた。

【0024】次に、Co, NiおよびAl添加合金についての、構造解析に使用したエネルギー分散型X線回折結果を図15(a)～(c)にそれぞれを示す。いずれの合金のチャートにおいてもBCC構造特有のピーク位置とよく一致したピークが認められた。さらに、ベース合金のミクロ組織を図16(a)の100倍および16(b)の500倍写真として、Niを1at%添加した合金のミクロ組織写真を図16(c)の100倍および16(d)の500倍写真として示す。この写真より第4元素の添加によって、全く新しい組織が出現するのではなく、ベース合金の組織をさらに改善し二相領域を減少する傾向にあることがわかる。

【0025】実施例2

本実施例は合金成分の組成による水素吸放出特性の変化について検討したものである。Ti-Cr-V系合金のベース合金に、第4元素を添加してA=0.5, 1.0, 5.0および8.0at%となるように下記の成分（No. ①～⑥）に調整したものである。

①Ti<sub>15.0</sub>Cr<sub>34.7</sub>V<sub>49.8</sub>A<sub>0.5</sub>（本発明）

②Ti<sub>34.7</sub>Cr<sub>15.0</sub>V<sub>49.8</sub>A<sub>0.5</sub>（本発明）

③Ti<sub>26.2</sub>Cr<sub>33.2</sub>V<sub>39.6</sub>A<sub>1.0</sub>（本発明）

④Ti<sub>47.5</sub>Cr<sub>28.5</sub>V<sub>19.0</sub>A<sub>5.0</sub>（本発明）

⑤Ti<sub>28.5</sub>Cr<sub>47.5</sub>V<sub>19.0</sub>A<sub>5.0</sub>（本発明）

⑥Ti<sub>25.0</sub>Cr<sub>35.0</sub>V<sub>32.0</sub>A<sub>8.0</sub>（比較例：請求の範囲外）

【0026】ここで、A=Co, Ni, Al, Y, La, Zr, Hf, Ta, Mn

また、本実施例の試料は、全て水冷銅ハースを用いたアルゴン中アーク溶解で約20gのインゴットで行った。本実施例のデータはすべて鋳造したままのインゴットを空气中で粉碎し、石英管にAr封入（200～300 Torr）して熱処理（1200℃×2hr後水中急冷）を施した。活性化処理として、500℃、10<sup>-4</sup> torr真空引き+50 atm 水素加圧を4サイクル繰返し行った

後、合金の水素吸蔵量と吸放出特性は、容積法による圧力組成等温線測定法（JIS H7201）に規定されている真空原点法で行ったものである。これらの水素吸蔵量およびプラト平坦性の測定結果を表1にまとめて示\*

\*す。

【0027】

【表1】

第4 添加元素成分		Co	Ni	Al	Y	La	Zr	Hf	Nb	Ta	Mn
①	水素吸蔵量(H/M)	0.94	1.00	0.91	1.07	1.07	0.99	1.06		0.91	0.96
	プラトー平坦性	0.55	0.49	0.59	0.57	0.57	0.89	0.77		0.85	0.63
②	水素吸蔵量(H/M)	1.20	1.28	1.20	1.34	1.38	1.27	1.33		1.22	1.24
	プラトー平坦性	0.60	0.52	0.61	0.57	0.59	0.92	0.79		0.88	0.70
③	水素吸蔵量(H/M)	1.10	1.16	1.08	1.24	1.25	1.18	1.25	1.10	1.13	1.14
	プラトー平坦性	0.56	0.50	0.60	0.54	0.56	0.90	0.56	0.97	0.83	0.61
④	水素吸蔵量(H/M)	0.99	1.03	0.96	1.14	1.16	1.07	1.16	0.98	1.02	1.00
	プラトー平坦性	0.53	0.49	0.58	0.53	0.54	0.91	0.54	0.98	0.84	0.57
⑤	水素吸蔵量(H/M)	0.89	0.84	0.87	1.00	0.99	0.94	0.99		0.91	0.93
	プラトー平坦性	0.52	0.49	0.57	0.53	0.55	0.88	0.55		0.83	0.54
⑥	水素吸蔵量(H/M)	0.60	0.57	0.57	0.67	0.69	0.61	0.69		0.61	0.60
	プラトー平坦性	1.23	1.30	1.21	1.05	1.03	1.11	1.03		1.00	1.17

【0028】表1の結果から、本発明の試料No. ①～⑤の合金においては、即ち第4元素の添加量として0.5～5.0at%のものでは、水素吸蔵量およびプラトー平坦性において良好な値を示し、本発明の範囲外である試料No. ⑥については水素吸蔵量およびプラトー平坦性ともに本発明例よりも低い値であることがわかる。図17(a)および17(b)に上記の合金について、水素吸放出特性に対する熱処理の効果を示す。前記④Ti<sub>47.5</sub>Cr<sub>28.5</sub>V<sub>19.0</sub>Ni<sub>5.0</sub>では、図17(a)に示すように、熱処理前では、その組織はBCC+C14の二相であり、水素吸放出特性はかなり低い値であるが、1200℃×2hr後急冷することによって、その水素吸放出特性は改善される。これは本発明の熱処理によるBCC単相化によると考えられる。また、図17(b)に示されるように、③Ti<sub>26.2</sub>Cr<sub>33.2</sub>V<sub>39.6</sub>Ni<sub>1.0</sub>では、熱処理の水素吸放出特性に示す効果は前記④合金に比べて小さい。このことは本③合金においては、熱処理前で既にBCC単相であるため、熱処理は均一性の効果に寄与したものと考えられる。

【0029】

【発明の効果】本発明の水素吸蔵合金によれば、第4元素の添加によって優れた水素吸放出特性とさらにプラトー平坦性が改善され、かつヒステリシスが縮小されているので実際に使用する場合に、使用環境による制約を受け難く、安定した平衡圧を示すとともにさらにその有効使用量が拡大できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るTi-Cr-V系合金とこれに第4元素を1at%添加した場合の水素吸放出特性を示

し、(a)Co添加、(b)Ni添加、(c)Al添加を示す図である。

【図2】本発明に係るTi-Cr-V系合金とこれにCo1at%添加した合金のプラトー平坦性の説明図である。

【図3】本発明に係るTi-Cr-V系合金とこれに各種元素添加した場合のプラトー平坦性およびヒステリシスファクターの関係を示す図である。

【図4】本発明に係るTi-Cr-V三元系合金の状態図を示す図である。

【図5】本発明に係るTi-Cr-V系合金とこれに第4元素としてCoを1at%添加した場合の水素吸放出特性を示す図である。

【図6】本発明に係るTi-Cr-V系合金とこれに第4元素としてNiを1at%添加した場合の水素吸放出特性を示す図である。

【図7】本発明に係るTi-Cr-V系合金とこれに第4元素としてAlを1at%添加した場合の水素吸放出特性を示す図である。

【図8】本発明に係るTi-Cr-V系合金とこれに第4元素としてYを1at%添加した場合の水素吸放出特性を示す図である。

【図9】本発明に係るTi-Cr-V系合金とこれに第4元素としてLaを1at%添加した場合の水素吸放出特性を示す図である。

【図10】本発明に係るTi-Cr-V系合金とこれに第4元素としてZrを1at%添加した場合の水素吸放出特性を示す図である。

【図11】本発明に係るTi-Cr-V系合金とこれに

第4元素としてHfを1at%添加した場合の水素吸放出特性を示す図である。

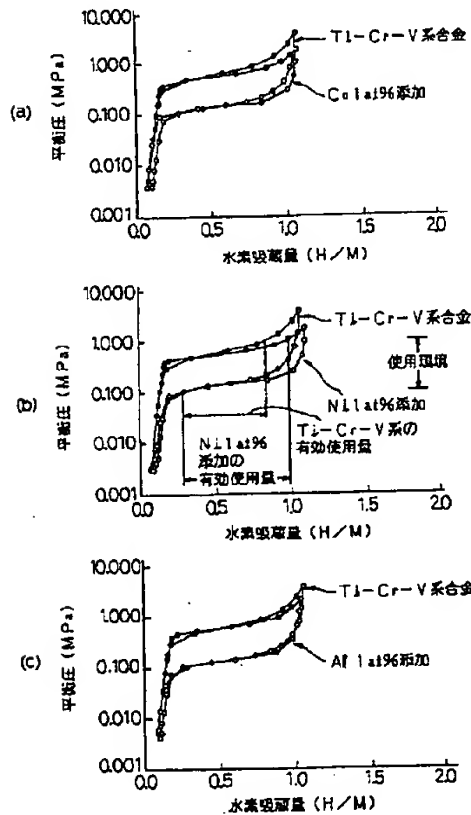
【図12】本発明に係るTi-Cr-V系合金とこれに第4元素としてTaを1at%添加した場合の水素吸放出特性を示す図である。

【図13】本発明に係るTi-Cr-V系合金とこれに第4元素としてMnを1at%添加した場合の水素吸放出特性を示す図である。

【図14】本発明に係るTi-Cr-V系合金とこれに第4元素としてNbを1at%添加した場合の水素吸放出特性を示す図である。

【図15】本発明に係るTi-Cr-V系合金に第4元素を1at%添加した場合のEDXチャートを示し、

【図1】

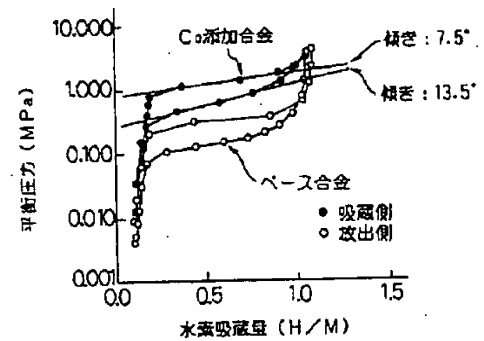


(a) Co添加, (b) Ni添加, (c) Al添加を示す図である。

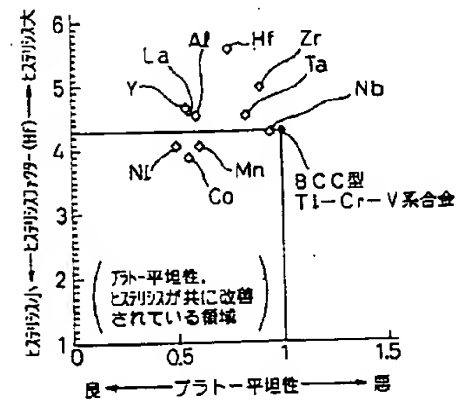
【図16】本発明に係るTi-Cr-V系合金とこれに第4元素としてNiを1at%添加した場合の金属組織写真であり、(a) ベース合金の100倍, (b) ベース合金の500倍, (c) Niを1at%添加した100倍, (d) Niを1at%添加した500倍写真である。

【図17】本発明に係る熱処理の効果を示す熱処理前後の水素吸放出特性を示し、(a)  $Ti_{47.5}Cr_{28.5}V_{19.0}Ni_{5.0}$ , (b)  $Ti_{26.2}Cr_{33.2}V_{39.6}Ni_{1.0}$ を示す図である。

【図2】

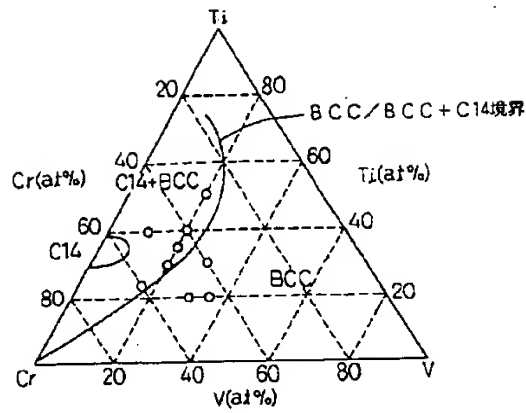


【図3】

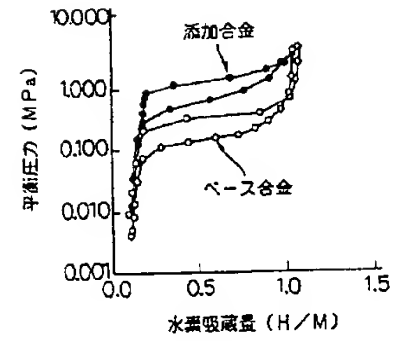




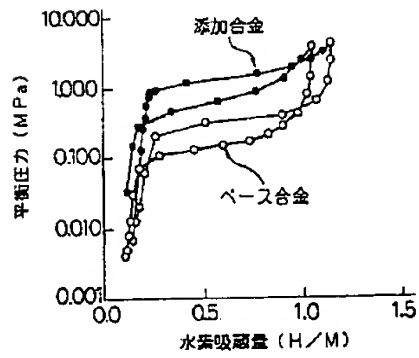
【図4】



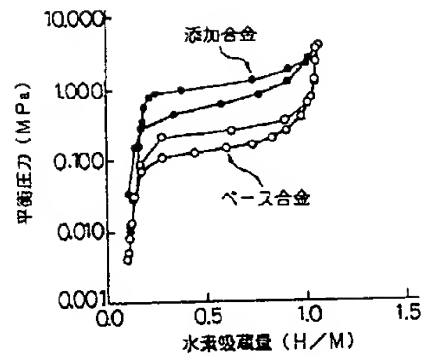
【図5】



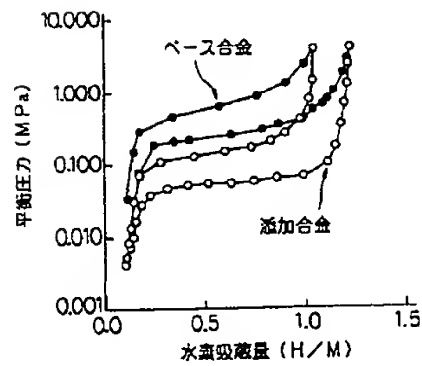
【図6】



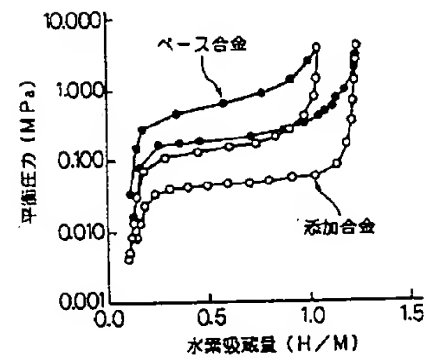
【図7】



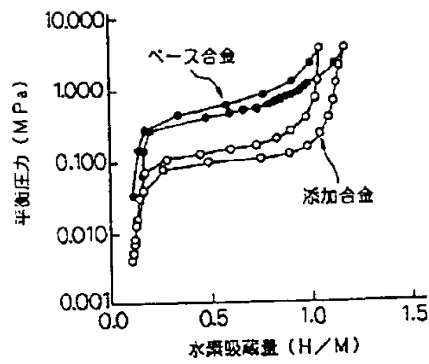
【図8】



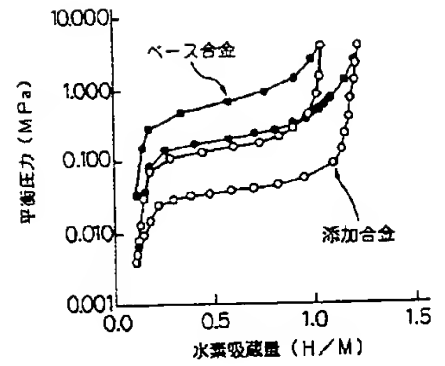
【図9】



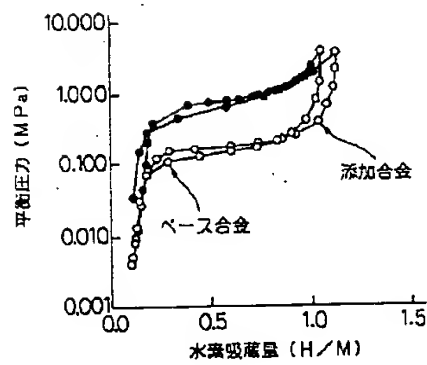
【図10】



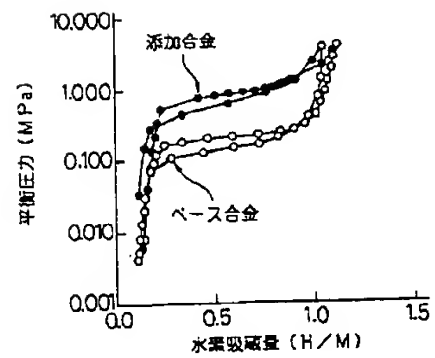
【図11】



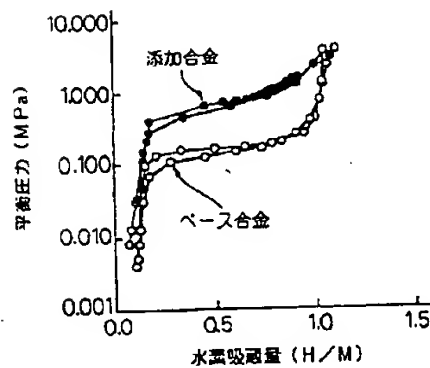
【図12】



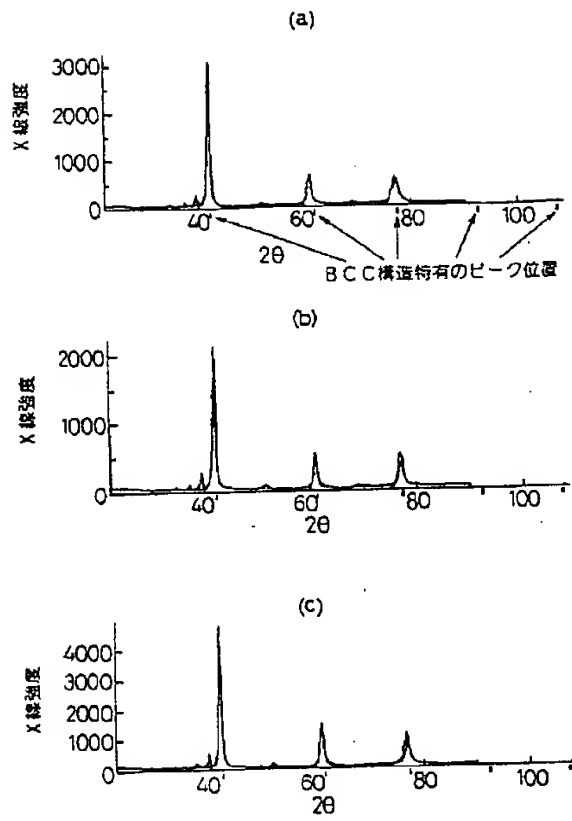
【図13】



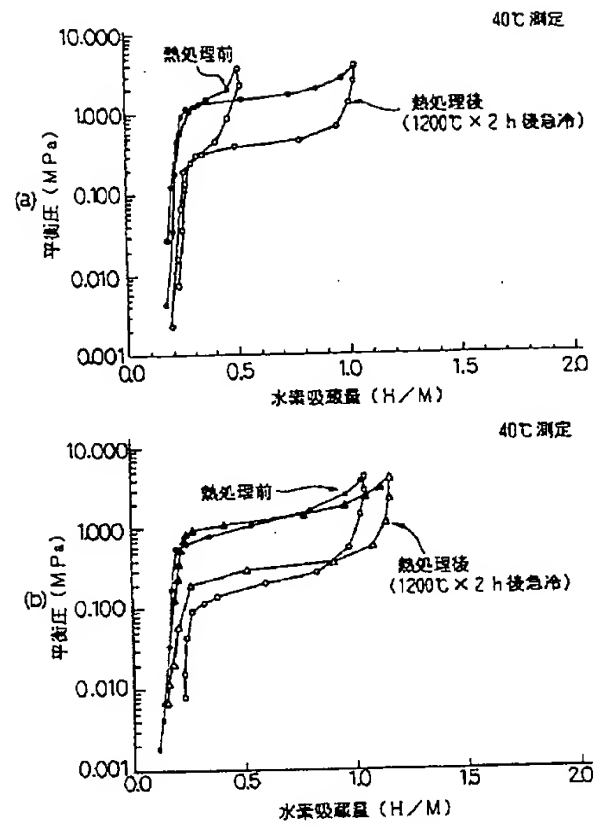
【図14】



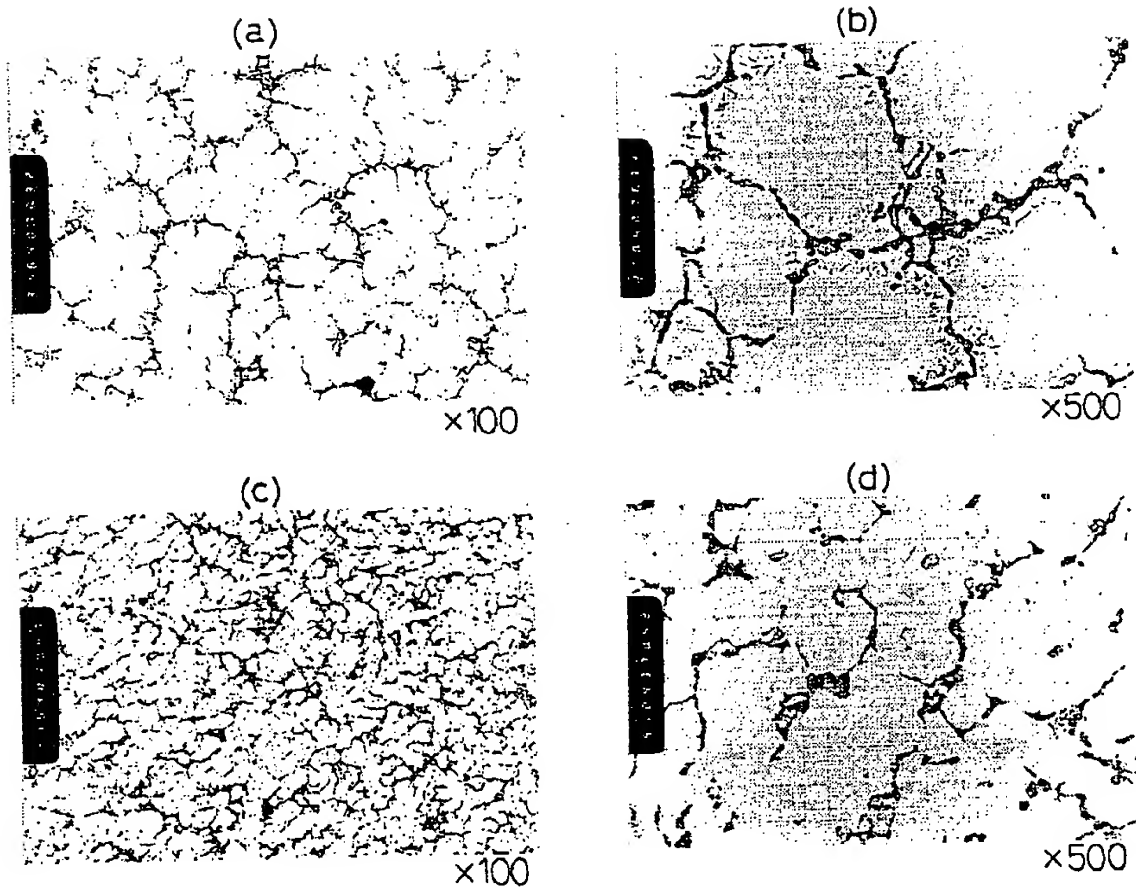
【図 15】



【図 17】



【図16】



図面代用写真

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
// C 2 2 C 19/00

識別記号

F I  
C 2 2 C 19/00

F